

Über Co^{II} -Porphin

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Abteilung

der Universität Basel

von

GERHARD WALDNER-LEUPIN

aus Basel

1958

Basel

Birkhäuser AG.

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546715_0120

Über Co^{II} -Porphin

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Abteilung
der Universität Basel

von

GERHARD WALDNER-LEUPIN
aus Basel



Basel
Birkhäuser AG.
1961

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr.
HANS ERLMEYER und Dr. SILVIO FALLAB.

Basel, den 24. Juni 1958

Prof. Dr. K. MEYER
Dekan

Herrn GERHARD WALDNER-LEUPIN wurde von der mathematisch-
naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Uni-
versität Basel am 24. Juni 1958 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner
Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit
mit dem Titel:

«*Versuche zur Synthese von Co^{III} -Chelaten mit 4-zähligen Ringsystemen*»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im anorganisch-chemischen Institut der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über Co^{II}-Porphin

Untersuchungen von CHATT²⁾ und anderen Autoren³⁾ haben gezeigt, dass in Koordinationsverbindungen bestimmte 1-zählige Liganden einen messbaren Einfluss auf in *trans*-Stellung befindliche Partikeln auszuüben vermögen. So erleichtert vor allem CN⁻ z. B. die Substitution von «*trans*-Liganden». Wir interessierten uns nun speziell für die Frage, ob in oktaedrischen Co^{II}-Komplexen (Fig. 1) solche Erscheinungen, für die sich der Name «Transeffekt» eingebürgert hat, zu beobachten sind.

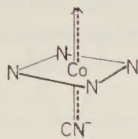


Fig. 1

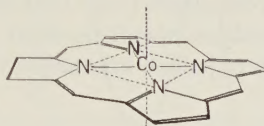


Fig. 2

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir zunächst die Darstellung einer geeigneten Modellverbindung, in der das zentrale Co²⁺-Ion quadratisch von 4 N-Ligandaten umgeben ist, die ihrerseits in einem makrocyclischen Gerüst, einem Porphinring, fixiert sind, währenddem die 5. und 6. Koordinationsstelle noch unbesetzt sind (Fig. 2). Solche Komplexe, in der Natur bei den Porphyrinen verwirklicht, sind ausserordentlich stabil. Eine Freisetzung freier Metallionen ist erst unter extremen Bedingungen zu beobachten, unter denen bereits der organische Ligand zerstört wird. Die Angabe einer Stabilitätskonstanten ist daher unmöglich.

Bei der Darstellung des Porphins hielten wir uns an bekannte Methoden⁴⁾. Das durch Kondensation von 2-Dimethylaminomethyl-pyrrol (I) erhaltene Chlorin (II) wird durch Kochen in Eisessig an der Luft zum Porphin (III) dehydriert. Die besten Ausbeuten an gesuchtem Co^{II}-Porphin erhielten wir nach folgendem Verfahren: Rohes Chlorin (II) wurde mit Kobaltacetat-tetrahydrat in Eisessig gekocht und das entstandene Stoffgemisch durch Chromatographie an Alox aufgetrennt. Co^{II}-Porphin (IV) erhält man so rein als erste Fraktion bei der Eluation mit Benzol. Zur weiteren Reinigung kann der Komplex im Hochvakuum sublimiert werden. Die Verbrennungsanalyse liefert die Summenformel C₂₀H₁₂N₄Co. Es handelt sich somit um den Co^{II}-Komplex, da der entsprechende Co^{III}-Komplex noch ein Säure-Anion enthalten müsste.

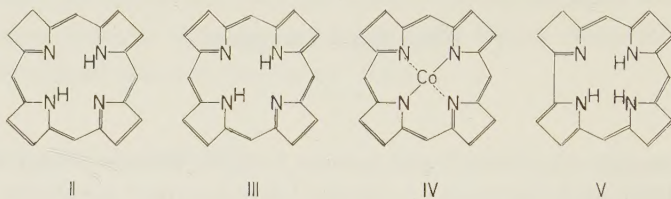
Aus Reaktionsgemischen von II mit Kobaltacetat-tetrahydrat konnte nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Extraktion mit Benzol im Soxhlet noch eine Verbindung isoliert werden, die keinen Co^{II}-Komplex bildet und deren Verbrennungs-

²⁾ J. CHATT, J. chem. Soc. 1951, 3061; 1955, 4456.

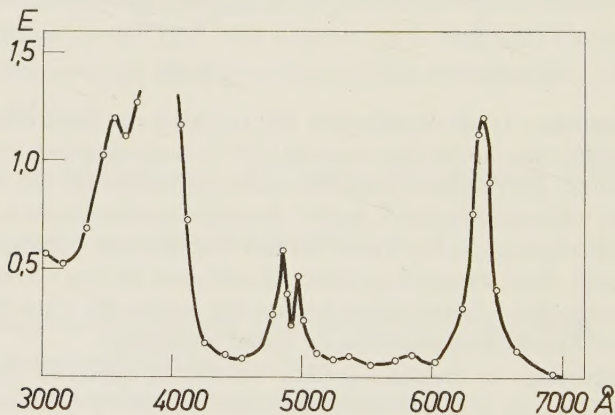
³⁾ Y. K. SYRKIN, Bull. Acad. Sci. UdSSR, Classe sci. chim. 1948, 69.

⁴⁾ U. EISNER & R. P. Linstead, J. chem. Soc. a) 1955, 3742; b) 1956, 1655.

werte auf $C_{19}H_{16}N_4$ stimmen, wonach Struktur V in Frage kommt. Das Spektrum dieser Verbindung (Spektrum 5) zeigt grosse Ähnlichkeit mit Spektren von späten Fraktionen der oben erwähnten chromatographischen Reinigung von IV.



Bei unseren Kondensationsversuchen mit der MANNICH-Base I stellten wir fest, dass neben II noch weitere makrocyclische Verbindungen gebildet werden, die aus der Reaktionslösung von Chlorin und Porphin durch Extraktion mit 1-proz. HCl abgetrennt werden können. Durch Chromatographie an Alox konnte eine Aufspaltung in verschiedene spektroskopisch reine Fraktionen erzielt werden. Keine dieser Verbindungen, deren 3-bändiges Spektrum nicht mit demjenigen von Chlorin (Spektrum 2) übereinstimmt, konnte jedoch kristallisiert erhalten werden.



Spektrum 2: Chlorin, $2 \cdot 10^{-3} M$ in Benzol

Porphyrine bilden sich, wie wir fanden, auch beim Stehenlassen eines Gemisches von Äthylmagnesiumbromid und I in o-Dichlorbenzol. Bei der chromatographischen Trennung von Alox konnte eine nicht mit Chlorin (Spektrum 2) identische Komponente kristallin erhalten werden, allerdings in so geringer Menge, dass nur eine spektrophotometrische Charakterisierung möglich war (Spektrum 6).

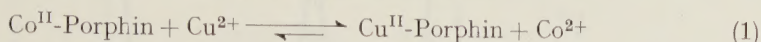
Beim Vergleich des Spektrums von Co^{II} -Porphin (Spektrum 4) mit Spektren anderer Co^{II} -Porphyrine, z. B. Co^{II} -Tetraphenylporphin⁵⁾ (Spektrum 7), das wir für diese Zwecke noch herstellten, fällt auf, dass unser Präparat 2 Banden im Grün besitzt. Nach Angaben von TAYLOR⁶⁾ sollen Co^{II} -Porphyrine eine einzige Bande im Grün, Co^{III} -Porphyrine aber ein 2-Bandenspektrum besitzen⁷⁾.

⁵⁾ O. D. DOROUGH, J. MILLER & F. M. HUENNEKENS, J. Amer. chem. Soc. 73, 4315 (1951).

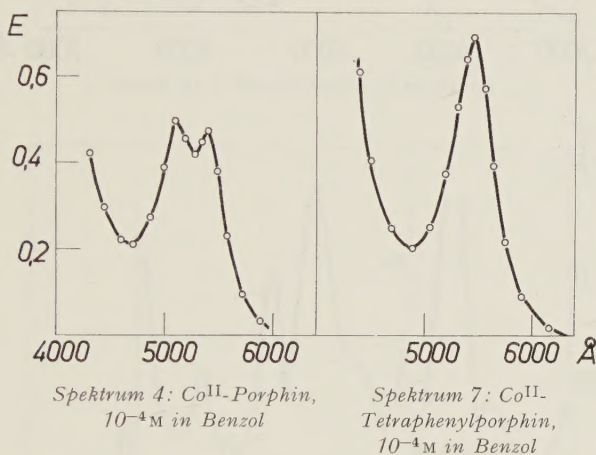
⁶⁾ J. F. TAYLOR, J. biol. Chemistry 135, 591 (1940).

⁷⁾ R. J. McCONNEL, B. G. OVERELL, V. PETROW & B. STURGEON, J. Pharmacy Pharmacol. 5, 179 (1953).

Wir interessierten uns alsdann für die Frage der Dissoziation in freie Co^{2+} -Ionen und Porphin. DOROUGH *et al.*⁵⁾ hatten gezeigt, dass Metalltetraphenylporphine im allgemeinen auch eine enorm hohe kinetische Stabilität besitzen. Das heisst, die Geschwindigkeit der Austauschreaktion (1) ist unmessbar klein.



Wir überprüften die kinetische Stabilität von IV, indem wir eine 10^{-4}M benzolische Lösung von IV mit einer 10^{-3}M wässrigen Lösung von CuSO_4 vom pH 5,5 schüttelten und das Absorptionsspektrum der organischen Phase laufend kontrollierten. Nach 10 Tagen konnte noch kein messbarer Austausch festgestellt werden.



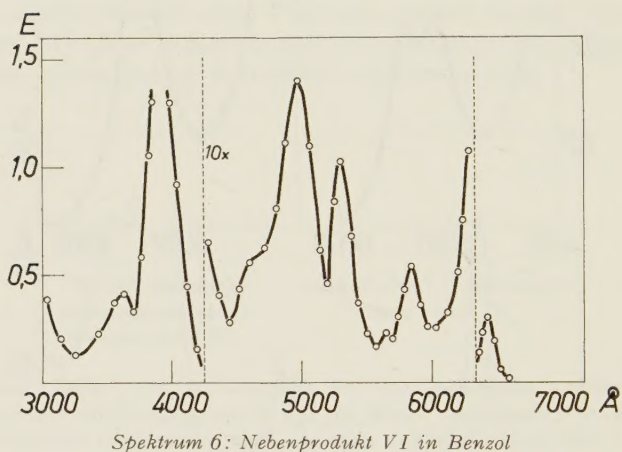
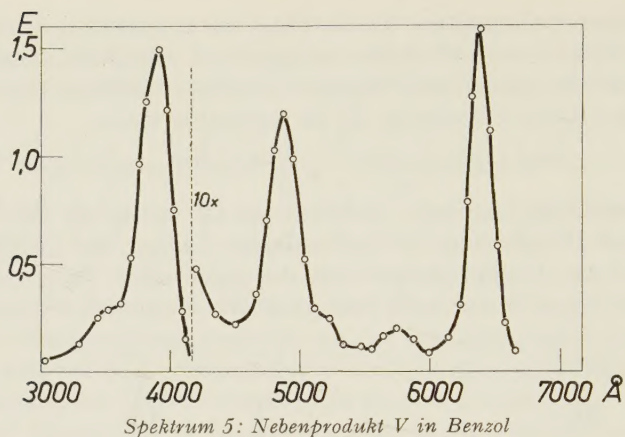
Experimentelles. – *Darstellung von Co^{II} -Porphin (IV).* 0,2 g rohes Chlorin, das wir nach EISNER & Linstead^{4a)} darstellten, wurde mit 1 g Kobaltacetat-tetrahydrat versetzt und in ca. 200 ml Eisessig 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand so lange mit Benzol ausgekocht, bis kein Farbstoff mehr in Lösung ging. Die braunrote benzolische Lösung wurde mit 2-proz. Ammoniak und anschliessend mit Wasser gewaschen, eingengt und an Alox chromatographiert. Kobalt(II)-Porphin wandert bei der Eluierung mit Benzol am schnellsten. Auf der Säule verbleiben noch diverse Porphyrinfarbstoffe, die mit Benzol-Aceton-Gemischen eluiert werden können. In einem solchen Versuch konnten die folgenden Fraktionen erhalten werden:

- (a) 0,115 g Co^{II} -Porphin.
- (b) 0,011 g Porphin-ähnliche Verbindungen.
- (c)–(d) rot fluoreszierende, Chlorin-haltige Fraktionen.
- (e)–(f) nicht untersuchte Stoffe (eluiert mit Benzol-Aceton 1:1).
- (i) 0,030 g einer Verbindung, deren violette Lösung ein charakteristisches Bandenspektrum, sehr ähnlich Spektrum 5, zeigt (eluiert mit Benzol-Aceton 1:1).

Das nach Eindampfen der benzolischen Lösung erhaltene Co^{II} -Porphin wurde der Vakuumsublimation bei ca. $310^\circ/0,001$ Torr unterworfen. Das nach der Sublimation erhaltene Präparat enthält noch etwas öliges Material, das durch Waschen mit wenig Benzol und Petroläther entfernt werden kann.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Co}$ (367,29) Ber. C 65,40 H 3,29 N 15,26% Gef. C 65,64 H 3,56 N 15,24%

Reines Kobalt(II)-Porphin stellt eine braunrote, mikrokristalline Masse dar, die sich erst bei längerem Erwärmen in Benzol mit roter Farbe löst (Spektrum 4). Es ist unlöslich in Alkohol und Petroläther.



Isolierung eines Nebenproduktes V. Bei der Darstellung von Co^{II} -Porphin reichert sich eine in Benzol schwerlösliche Verbindung an. Durch Extraktion des Rückstandes mit Benzol im Soxhlet konnte diese Verbindung von begleitendem Kobaltoxid befreit werden. Aus Pyridin wurden violett-schwarze, glänzende Blättchen erhalten, die das Spektrum 5 zeigten.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (300,24) Ber. C 75,9 H 5,36 N 18,67% Gef. 75,57 H 5,21 N 18,16%

Die Substanz enthielt noch 2% Asche. Sie ist in Benzol schwerlöslich, unlöslich in Alkohol und Aceton, löslich in heissem Pyridin. Die Lösungen fluoreszieren rot. Die Verbindung schmilzt nicht bis 300° , liefert auch unter extremen Versuchsbedingungen keinen Co^{II} -Komplex und lässt sich mit konz. HCl aus der benzolischen Lösung extrahieren.

Isolierung eines Nebenproduktes VI. 2 g MANNICH-Base I und Äthylmagnesiumbromid aus 0,4 g Mg wurden in 60 ml o-Dichlorbenzol 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Abfiltrieren von einem braunen Niederschlag wurde die grüne Lösung im Vakuum eingedampft, wobei ein violett-blauer, schwerlöslicher Rückstand erhalten wurde. Dieser wurde mit Benzol extrahiert, der Extrakt zur Entfernung von komplexgebundenem Mg mit 1-proz. HCl behandelt und an Alox chromatographiert. Auf der Säule konnte die Trennung in die folgenden Zonen beobachtet werden: schwarz, grün, violett, blaugrün, rosa, dunkelviolett, blaugrün. Nach Eluierung mit Benzol-Aceton-Gemischen konnte die mittlere blaugrüne Fraktion kristallisiert erhalten werden. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich metallisch glänzende, dunkle Nadeln ab, die durch Waschen mit Eisessig gereinigt werden konnten. Die Verbindung ist in Benzol mit grüner Farbe löslich (Spektrum 6).

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Unicam-Gerät SP 500 bestimmt. Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT (Dr. H. GYSEL), Basel.

Herrn Prof. H. ERLLENMEYER danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für seine Anregungen. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

SUMMARY

The preparation of Co^{II} -porphin is described. Some by-products have been isolated and spectrophotometrically characterised.

Curriculum vitae

Am 22. Mai 1929 wurde ich, GERHARD WALDNER, Bürger von Basel und Ziefen, als Sohn des Reinhard Waldner, Kaufmann, und seiner Frau Elisabeth, geb. Oswald, in Basel geboren.

Ich besuchte die Primarschule, 5 Jahre das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium und anschliessend 4 Jahre die evangelische Lehranstalt in Schiers, wo ich 1949 mit dem Reifezeugnis abschloss. Im Herbst 1957 verheiratete ich mich mit Hanni Leupin aus MuttENZ.

Zu Beginn des Sommersemesters 1949 immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität in Basel mit Chemie als Hauptfach.

Nach Beendigung der Praktika bestand ich Ende Wintersemester 1951/52 das Vorexamen in anorganischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, Mitte Wintersemester 1954/55 das Vorexamen in organischer Chemie bei den Herren Prof. C. Grob und M. Brenner und das Examen in Farbenchemie bei Herrn Prof. Dr. R. Wizinger.

Die vorliegende Dissertation, die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer und Herrn PD Dr. S. Fallab entstand, begann ich im Frühling 1955. Seit Frühling 1956 war ich als Assistent im anorganisch chemischen Praktikum tätig.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, M. Geiger-Huber, C. A. Grob, F. Grün, H. Hediger, P. Huber, W. Kuhn, H. Labhart, E. Miescher, A. Portmann, T. Reichstein, E. Schlittler, R. Wizinger, H. Zollinger.

Allen diesen Herren bin ich für ihre Bemühungen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Meinen besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. H. ERLENMEYER und Herrn P. D. Dr. S. FALLAB, für ihr mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen und ihre wertvollen Ratschläge aussprechen.

Herrn Dr. B. PRIJS danke ich für seine Ratschläge bei der Abfassung der Dissertation.

